

丁二酸酐与 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共催化含水乳酸缩聚制备 高分子量聚乳酸*

白雁斌 王寿峰 雷自强**

(甘肃省高分子材料重点实验室 西北师范大学化学化工学院 兰州 730070)

摘 要 用丁二酸酐与 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共催化含水乳酸本体缩聚,合成黏均分子量为 6×10^4 的聚乳酸.合成反应时间短,聚乳酸产率高、纯度好.单体为含水 10% ~ 15% 的乳酸.聚合方法环境友好,不使用任何共沸溶剂.讨论了催化剂用量、反应温度、聚合时间等对聚合反应的影响,并用红外光谱和核磁共振光谱对合成的聚乳酸进行了表征.

关键词 聚乳酸, 本体聚合, 催化聚合

聚乳酸是目前应用较为广泛的高分子合成材料之一,它属于脂肪族聚酯,其中的酯键易水解,在体内或土壤中经微生物作用降解生成乳酸,最终代谢产物为水和二氧化碳,对生物体无毒、无积累,因而被认为是 21 世纪最有前途的可生物降解的功能材料,被广泛应用于可降解塑料和医用材料方面.聚乳酸的单体乳酸可以由淀粉通过发酵方法制备,原料来源丰富,是可再生资源.面临石油资源逐渐枯竭的威胁,聚乳酸这一环境友好、原料可再生聚合物引起了人们极大的关注.聚乳酸的合成通常有两种方法,丙交酯的开环聚合和乳酸的直接缩聚.国内外大量的研究集中在丙交酯的开环聚合上^[1~5],但由于丙交酯合成成本高,导致聚乳酸价格昂贵,限制了这一环境友好高分子的大规模推广使用.含水 10% ~ 20% 的乳酸便宜易得,这就使得人们开始把目光投向含水乳酸的直接缩聚. Ajioka 等^[6]以乳酸为原料,二价锡化合物为催化剂,使用溶剂共沸除水的方法得到分子量高达 3×10^5 聚乳酸.但其反应时间长,大量使用共沸溶剂导致高聚物提纯的复杂化和产物成本的提高.金属醇盐与二价锡化合物结合也可以在短时间内催化合成高分子量的聚乳酸^[7]. Moon 等^[8]用质子酸活化的二价锡化合物为催化剂,成功地通过乳酸直接熔融缩聚得到高分子量的聚乳酸.这种二元的催化体系在缩聚反应中很有效,没有严重的消旋化和颜色变化,分子量可达 1×10^5 .

该方法的缺陷在于大量强质子酸会造成环境污染和腐蚀设备,而且产物中的强酸不易除净,更为影响应用的是其催化聚合产率最高只能达到 60%. 汪朝阳等^[9]用占单体含量为 0.5 wt% 的锡为催化剂通过乳酸熔融缩聚,在 10 h 内合成分子量为 1×10^5 的聚乳酸.反应时间较短,但分子量较低.除了以上几种方法以外,由乳酸直接聚合制备聚乳酸的研究还有许多报道,但分子量均在 500 ~ 8000 之间.与此同时,聚乳酸及其共聚物的应用研究也取得了进展^[10~11].

我们发现^[12],用丁二酸酐与 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共催化乳酸本体缩聚,结果在短时间生成分子量 6×10^4 的聚乳酸.在此基础上,进一步讨论了催化剂用量、反应温度、聚合时间等对聚合反应的影响.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

乳酸(LA)(AR)、四氢呋喃(AR)、丙酮,天津市化学试剂六厂三分厂; $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR),西安化学试剂厂;丁二酸酐(CP),国药集团化学有限公司;无水乙醇(AR),天津化学试剂有限公司.傅立叶红外光谱仪(FT/IR-660Plus),日本生产.超导核磁共振波谱仪(JNM-ECP400),美国生产.热重/差热分析仪(TG/DTA-6200),日本生产.

1.2 聚合物制备

在 50 mL 三口烧瓶中加入 20 mL 85% ~ 90%

* 2006-04-17 收稿,2006-05-27 修稿;国家自然科学基金(基金号 20174031,20474052)资助项目;省部共建生态环境相关高分子材料(西北师范大学)教育部重点实验室资助项目;** 通讯联系人,E-mail: leizq@nwnu.edu.cn

的乳酸溶液,然后将一定量的丁二酸酐和 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到反应容器中(详见表 1 和表 2),在持续减压,180℃ 油浴中磁力搅拌反应 10 h 左右.冷却后用丙酮溶解,然后用乙醇沉淀,再用蒸馏水重沉淀,得到白色粉末状固体聚合物.

Table 1 The effect of the amount of succinic anhydride on the molecular weight of the PLA

Entry	Succinic anhydride(wt%)	Yield(%)	$M_v (\times 10^4)$
1	0.000	47.0	0.6
2	0.005	58.0	5.2
3	0.010	60.5	5.3
4	0.035	80.0	5.3
5	0.070	63.8	6.2
6	0.140	76.2	5.1
7	0.280	61.0	4.9
8	0.560	33.8	4.9

Reaction condition :180℃,10 h,0.085 MPa,0.12 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Table 2 The effect of the amount of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ on the molecular weight of the PLA

Entry	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (wt%)	Yield(%)	$M_v (\times 10^4)$
1	0.00	36.8	1.0
2	0.07	71.9	4.0
3	0.14	51.4	5.0
4	0.28	60.0	5.6
5	0.56	63.8	6.2
6	1.12	56.0	5.6

Reaction condition :180℃,10 h,0.085 MPa,0.07 g succinic anhydride

1.3 聚合物表征

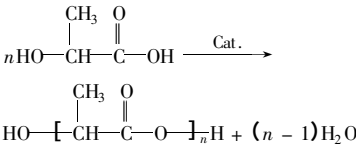
$^1\text{H-NMR}$ 采用超导核磁共振波谱仪(JNM-ECP400),以 $d\text{-CHCl}_3$ 为溶剂、TMS 为内标;TG/DTA 采用热重/差热分析仪(TG/DTA-6200), Al_2O_3 作参比,升温速度 10 K/min,升温范围 25 ~ 350℃.FTIR 采用傅立叶变换红外光谱仪(FT/IR-660Plus),KBr 压片.粘度测定以四氢呋喃为溶剂,用乌式粘度计测定和用“一点法”计算聚合物在 30℃ 下的特性粘数,即精确称量 0.05 g 的聚乳酸溶于 10 mL 四氢呋喃配成溶液,恒温水浴(30 ± 0.1)℃ 用乌式粘度计测定流出时间 t (s),同时测出纯溶剂的流出时间 t_0 (s).求其特性粘度,其公式为:

$$[\eta] = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)}}{c}$$

其中 η_r 为相对粘度,稀溶液中 $\eta_r = t/t_0$, η_{sp} 为增比粘度, $\eta_{sp} = \eta_r - 1$, c 为溶液浓度(g/dL),用公式 $[\eta] = 1.25 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.717}$ 计算聚乳酸的分子量 $\bar{M}_w$ [13].

2 结果与讨论

直接缩聚合成聚乳酸反应式如下:



乳酸在无催化剂、常压下直接缩聚是一平衡可逆的慢速反应,且容易发生副反应生成环状物,因此必须选择合适的催化剂以加速反应,同时避免副反应的发生.本文选取丁二酸酐与水合氯化亚锡共催化,考察了其催化效果.

2.1 催化剂用量对产物分子量的影响

2.1.1 丁二酸酐的量对产物分子量的影响

以 0.12 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为共催化剂,在 180℃,0.085 MPa 条件下反应 10 h,研究丁二酸酐的用量对聚乳酸分子量的影响,所得结果如表 1 所示.可以看出,当催化剂用量在 0.07 wt% 时,所得产物的分子量最大.当催化剂用量 < 0.07 wt% 时,产物的分子量随催化剂用量的增加而增大;当催化剂用量 > 0.07 wt% 时,产物的分子量随催化剂用量的增加而减小.丁二酸脱水制备丁二酸酐的微观反应经历了 2 个中间体和 3 个过渡态,研究表明 [14] 每一步都是吸热的,其所需要的活化能也较高.所以其逆反应是放热的,从而促进乳酸向聚合的方向进行.

2.1.2 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的量对产物分子量的影响

以 0.07 wt% 丁二酸酐为共催化剂,在上述同样条件下考察了 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量对聚合物分子量的影响,所得结果如表 2 所示.可以看出,随 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 量的增加,聚合物的分子量逐渐升高,但当其达到一定量时(0.12 g)又开始下降.据研究报道 [15],金属化合物在较高温度下催化缩聚时,其催化反应向合成高聚物方向进行的同时,也促进了聚合物的热降解.当热降解的速度大于聚合的速度时,便导致产物分子量降低.过多过少的催化剂用量都不利于产物分子量的提高,锡盐可以降低乳酸聚合反应的活化能,推动体系向缩聚反应方向进行,当锡盐不足时,在一定的时间内,反应不充分,不能得到高分子量的产物;当锡盐用量过多时,易于形成短链分子,也得不到高分子量的产物.

2.2 聚合时间对产物分子量的影响

丁二酸酐用量为 0.07 wt%, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量

为 0.6 wt%，在 180℃，0.085 MPa 条件下，分别缩聚 8、10、12、13.5 h，考察反应时间对聚乳酸分子量的影响，所得结果如图 1 所示。可以发现，随反应时间的增加，产物的分子量也随之增大，缩聚反应时间为 10 h，产物分子量达最大。超过 10 h 后，产物分子量稍有下降。反应时间短，脱水不完全，反应不充分产物分子量较低，但在此实验条件下，反应时间超过 10 h 分子量下降，可能是因为时间的延长，副反应增加，聚合物易于解聚成低聚物，升华量增加。

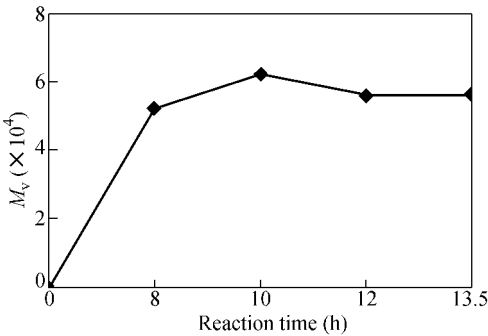


Fig. 1 The effect of reaction time on the molecular weight

2.3 聚合温度对产物分子量的影响

丁二酸酐用量为 0.07 wt%， $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量为 0.6 wt%，在 0.085 MPa 条件下，反应 10 h，分别在 140、160、180、190℃，考察反应温度对聚乳酸分子量的影响，所得结果如图 2 所示。

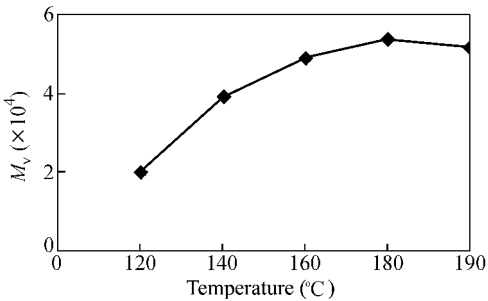


Fig. 2 The effect of reaction temperature on the molecular weight

由图 2 可以看出，聚合反应温度在 180℃ 之前，温度对反应的加速作用明显，随着温度的提高，产物的分子量增加，这是因为升高温度，提高了反应的速率同时降低了体系的粘度，有利于水从体系中排除，使反应向聚合方向深入进行，从而提高了聚合物的分子量。当温度超过 180℃ 时，由于体系粘度的增高不利于水的排除，加之副反应加剧，生成环状低聚物等副产物而造成分子量下降。最佳反应温度为 180℃。

2.4 聚合物表征分析

2.4.1 $^1\text{H-NMR}$ 图 3 为聚乳酸的 $^1\text{H-NMR}$ ，图中显示在 $\delta = 5.15$ 出现次甲基质子信号，在 $\delta = 1.55$ 出现甲基质子信号，羟基的信号消失。

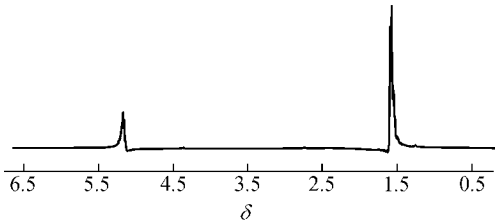


Fig. 3 The $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P(D,L) LA obtained by succinic anhydride and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.4.2 IR 分析 图 4 为所得聚乳酸的红外谱图。谱图显示在 1760 cm^{-1} 和 1090 cm^{-1} 出现 $-\text{COO}-$ 和 $-\text{O}-$ 的吸收峰，在 2850 和 3050 cm^{-1} 分别出现 $-\text{CH}_2-$ ， $-\text{CH}_3$ 的吸收峰。羧羟基特征吸收峰消失。

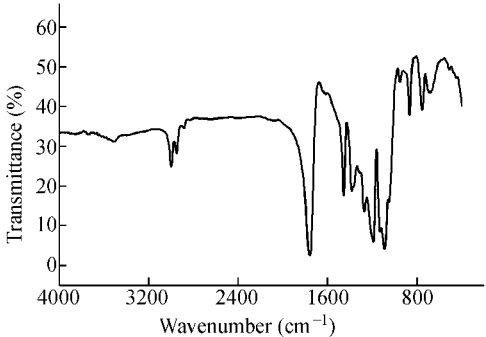


Fig. 4 FT-IR spectrum of the P(D,L) LA obtained by succinic anhydride and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

2.4.3 聚合物热分析 图 5，图 6 分别为不同分子量聚合物的 TG、DTA 谱图，从图中可以看出

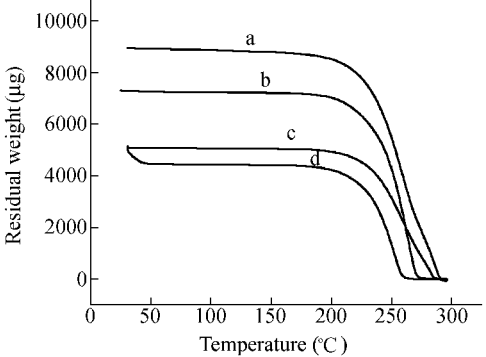


Fig. 5 TG thermogram of P(D,L) LA obtained by succinic anhydride- $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

a) $M_v = 6.2 \times 10^4$; b) $M_v = 5.6 \times 10^4$; c) $M_v = 5.0 \times 10^4$; d) $M_v = 4.0 \times 10^4$

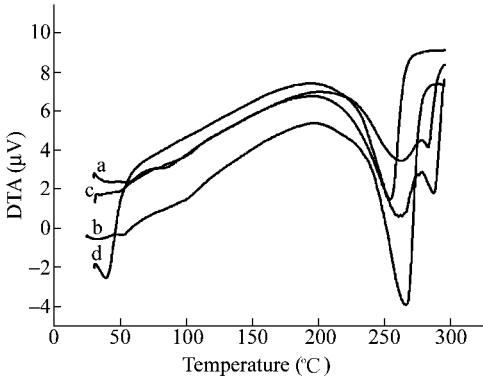


Fig. 6 DTA thermogram of P(D,L) LA obtained by succinic anhydride-SnCl₂·2H₂O
a) $M_v = 6.2 \times 10^4$; b) $M_v = 5.6 \times 10^4$; c) $M_v = 5.0 \times 10^4$; d) $M_v = 4.0 \times 10^4$

在一定分子量范围内,随聚合物分子量的增加,聚合物的熔融温度及热降解温度稍有升高,但变化不大.

综上所述,本文用丁二酸酐与 SnCl₂·2H₂O 共催化乳酸本体缩聚,合成了分子量为 6×10^4 的聚乳酸,合成的聚乳酸产率、纯度高;反应时间短;单体为含水 10% ~ 15% 的乳酸,价格低廉,原料来源丰富;聚合方法环境友好,不使用任何共沸溶剂或有毒催化剂.通过对催化剂用量、反应温度、反应时间的探讨,得出最佳的反应条件为丁二酸酐用量为 0.07 wt%,SnCl₂·2H₂O 用量为 0.6 wt%,在 180℃,0.085 MPa 条件下反应 10 h.所报道的聚合方法为合成高分子量聚乳酸的新方法.

REFERENCES

1 Tang Z H, Yang Y K, Pang X, Hu J L, Chen X S, Hu N H, Jing X B. J Applied Polym Sci, 2005, 98(1): 102 ~ 108
2 Mikael S, Katarzyna K, Maria R, Helena J, Ari R, Anders S. Polym Int, 2005, 54: 362 ~ 368
3 Hornmiron P, Marshall E L, Gibson V C. J Am Chem Soc, 2004, 126: 2688 ~ 2689
4 Ovit T M, Coates G W. J Am Chem Soc, 2002, 124: 1316 ~ 1326
5 Cheng M, Attygalle A B, Lobkovsky E B. J Am Chem Soc, 1999, 121: 11583 ~ 11584
6 Ajioka M, Enomoto K, Suzuki K. Bull Chem Soc, Jpn, 1995, 68: 2125 ~ 2131
7 Moon S I, Kimura Y. Polym Int, 2003, 52: 299 ~ 303
8 Moon S I, Lee C W, Miyamoto M. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2000, 38: 1673 ~ 1679
9 Wang Z Y, Zhao Y M, Mai H Z. Synth Fibre, 2002, 31: 11 ~ 13
10 Liao Kairong(廖凯荣), Lu Zejian(卢泽剑), Li Hongquan(李洪权). Aata Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (3): 335 ~ 339
11 Cai Qing(蔡晴), Bei Jianzhong(贝建中), Wang Shengguo(王身国). Aata Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (5): 719 ~ 725
12 Lei Z Q, Bai Y B, Wang S F. Chinese Science Bulletin, 2005, 50(19): 2174 ~ 2175
13 Kricheldorf H R, Lee S R, Bush S. Macromolecules, 1996, 29: 1357 ~ 1381
14 Li Laicai(李来才), Zha Dong(查东), Tian Anmin(田安民). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2005, 63(16): 1545 ~ 1550
15 Jin Guangtai(金关泰). The Theories and the Applcation Progress of the High Molecules Chemistry(高分子化学的理论和应用进展). Beijing(北京): Chinese Petrochemical Publisher(中国石化出版社), 1995. 128

SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR-WEIGHT POLYLACTIC ACID FROM AQUEOUS LACTIC ACID CO-CATALYZED BY $\text{TIN}(\text{II})$ CHLORIDE DIHYDRATE AND SUCCINIC ANHYDRIDE

BAI Yanbin, WANG Shoufeng, LEI Ziqiang

(Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract Polylactic acid was synthesized from commercial available cheap aqueous lactic acid (85 wt% ~ 90 wt%) using succinic anhydride and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as catalyst in the absence of organic solvents. As a result, polylactic acid with a molecular weight of 6×10^4 was prepared in 10 h. The effect of the amount of catalyst used, reaction temperature, and reaction time on the polymerization were investigated in detail. The amount of catalyst is the main factor that effecting the polymerization. The yields and molecular weights of the PLA obtained by succinic anhydride increase with the amount of succinic anhydride used in the range of 0 to 0.07 wt%. The trend is changed to decrease when the amount of the catalyst exceeds 0.07 wt%. The optimum amount of succinic anhydride is about 0.07 wt%, considering high M_w and high yield. The reaction time is another factor that effecting the polymerization. In a period of 0 ~ 10 h, the yield and molecular weight increase with the reaction time. In the longer reaction time that exceeds 10 h, the yields and molecular weights decrease with the time. The molecular weight of PLA reach a maximum after the reaction has been carried out for about 10 h. Polylactic acid obtained by succinic anhydride and $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was characterized by IR and NMR. This is a new catalytic system for the direct polymerization of the lactic acid. The catalyst is commercially available and used as received without further treatment. The monomer we used is cheap and renewable aqueous lactic acid. The new procedure is much simple, cheap and environmentally benign compared to those of the reported ones. This kind of polymer might be useful in biomedical applications.

Key words Polylactic acid, Bulk polymerization, Catalytic polymerization